

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-48936

(P2001-48936A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

C 0 8 F 210/02

C 0 8 F 210/02

4 J 0 2 8

4/64

4/64

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平11-228721

(22) 出願日 平成11年8月12日 (1999.8.12)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 杉村 健司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社

(72) 発明者 高木 幸浩

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社

(72) 発明者 藤田 照典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社

最終頁に続く

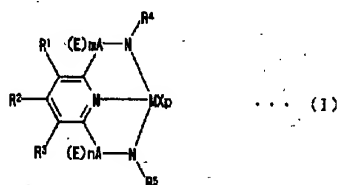
(54) 【発明の名称】 エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い重合活性で分子量分布の狭いエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を得ることができる重合触媒およびその重合方法を提供する。

【解決手段】 (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンとエチレンとを共重合させることを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の製造方法；

【化1】



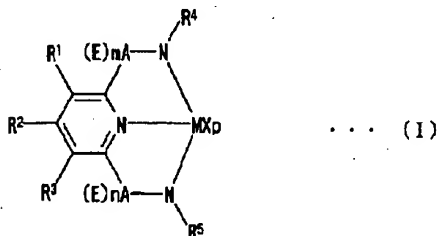
(式中、Mは、チタン、ジルコニウムなど、 $R^1 \sim R^5$ は

ハロゲン、炭化水素基など、Aは炭素などを示し、mおよびnは0~2の整数、Eは炭素、窒素などの元素を有する置換基を示し、pは、Mの価数を満たす数であり、Xは、ハロゲン原子などを示す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 下記一般式(Ⅰ)で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンとエチレンとを共重合させることを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の製造方法；

## 【化1】



(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、Aは、互いに同一でも異なっていてもよく、周期表第13～16族の原子を示し、mおよびnは、0～2の整数を示し、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Eが複数の場合には、複数のEは、互いに同一でも異なっていてもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。pは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、また2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、特定の遷移金属化合物を含む触媒の存在下に炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンとエチレンとを共重合させてエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を製造する方法に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】オレフィン重合用触媒としては、

いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体を得られるという特徴がある。

【0003】このようなカミンスキー触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報)などが知られている。また重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。

【0004】さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてたとえば特開平8-245713号公報には、チタン-窒素結合を有するチタンアミド化合物とアルミノキサンからなるオレフィン重合用触媒、WO98/46651には、ジルコニウム-窒素結合を有するジルコニウムアミド化合物とホウ素化合物からなるオレフィン重合用触媒が提案されている。

【0005】また、Organometallics第15巻2672頁(1996年)、Journal of Chemical Society, Dalton Transactions 1997年2487頁には、ジルコニウム-窒素結合を有するジルコニウムアミド化合物を成分とするオレフィン重合用触媒が記載されている。

【0006】ところで一般にポリオレフィンは、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も望まれている。このような状況のもと遷移金属化合物を含む触媒を用いて高い重合活性で、優れた性状を有するポリオレフィンとくにエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を製造する方法の出現が望まれている。

## 【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、遷移金属化合物を含む触媒を用いて高い生産性でエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を得られる製造方法を提供することを目的としている。

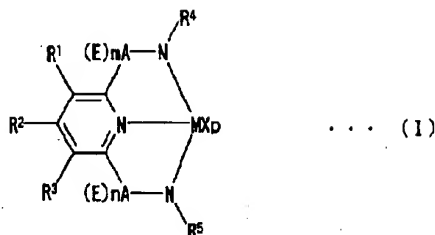
## 【0008】

【発明の概要】本発明に係るエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の製造方法は、(A) 下記一般式(Ⅰ)で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンとエチレンとを共重合させることを特徴として

いる。

【0009】

【化2】



【0010】(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、Aは、互いに同一でも異なっているもよく、周期表第13～16族の原子を示し、mおよびnは、0～2の整数を示し、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Eが複数の場合には、複数のEは、互いに同一でも異なっているもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。pは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっているもよく、また2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。)

【0011】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るエチレン・α-オレフィンランダム共重合体の製造方法について具体的に説明する。

【0012】本発明の製造方法では、炭素原子数が3以上のα-オレフィンとエチレンとを共重合させるに際して、触媒として、(A)下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B)(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とが用いられる。

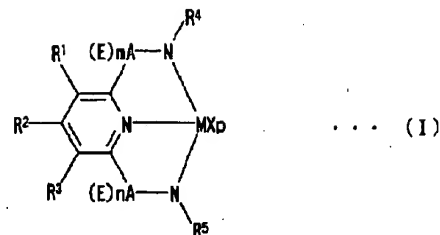
【0013】まず、本発明で用いられる触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる(A)遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される化合物である。

【0014】

【化3】



【0015】式中、Mは周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましく、特にジルコニウム、チタンが好ましい。なお、M-Nは化学結合または配位結合を示す。

【0016】R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示す。

【0017】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に、前記ハロゲン原子、前記炭素原子数が1～20のアルキル基、前記炭素原子数が6～20のアリール基、後述するような、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基およびニトロ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

【0018】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。有機シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリルなどが挙げられる。

【0019】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,

6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

【0020】エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。アシル基として具体的には、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、パルミトイル、ステアロイル、オレオイル、ベンゾイル、トルオイル、サリチロイル、シンナモイル、ナフトイル、フロイルなどが挙げられる。

【0021】アミド基として具体的には、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

【0022】スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、N-メチルフェニルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。スルホニル基として具体的には、メシル、エタンスルホニル、メトキシスルホニル、ベンゼンスルホニル、トシルなどが挙げられる。

【0023】これらのうち、 $R^1 \sim R^3$ は、水素原子、炭化水素基、有機シリル基であることが好ましい。また、 $R^4$ および $R^5$ は、炭化水素基、有機シリル基、アシル基、スルホニル基であることが好ましく、特に炭素原子数1~20のアルキル基が1~5個置換した置換アリール基が好ましい。なお、 $R^1 \sim R^5$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。

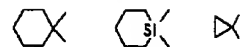
【0024】Aは、互いに同一でも異なっていてもよく、周期表第13~16族の原子を示し、具体的にはホウ素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。

【0025】mおよびnは、0~2の整数である。Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、好ましくは炭素、水素、窒素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する置換基である。Eが複数の場合には、複数のEは、互いに同一でも異なっていてもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0026】このような $-(E)_m$ 、 $A-$ および $-(E)_n$ 、 $A-$ で示される基として具体的には $-CH_2-$ 、 $-C(Me)_2-$ 、 $-C(Ph)_2-$ 、 $-Si(Me)_2-$ 、 $-Si(Ph)_2-$ 、 $-Si(Me)(Ph)-$ 、

【0027】

【化4】



などのような基が挙げられる。

【0028】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Phはフェニル基を示す。

【0029】pは、Mの価数を満たす数であり、0~4の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示す。なお、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は、互いに同一でも異なっていてもよい。

【0030】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0031】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0032】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロロベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

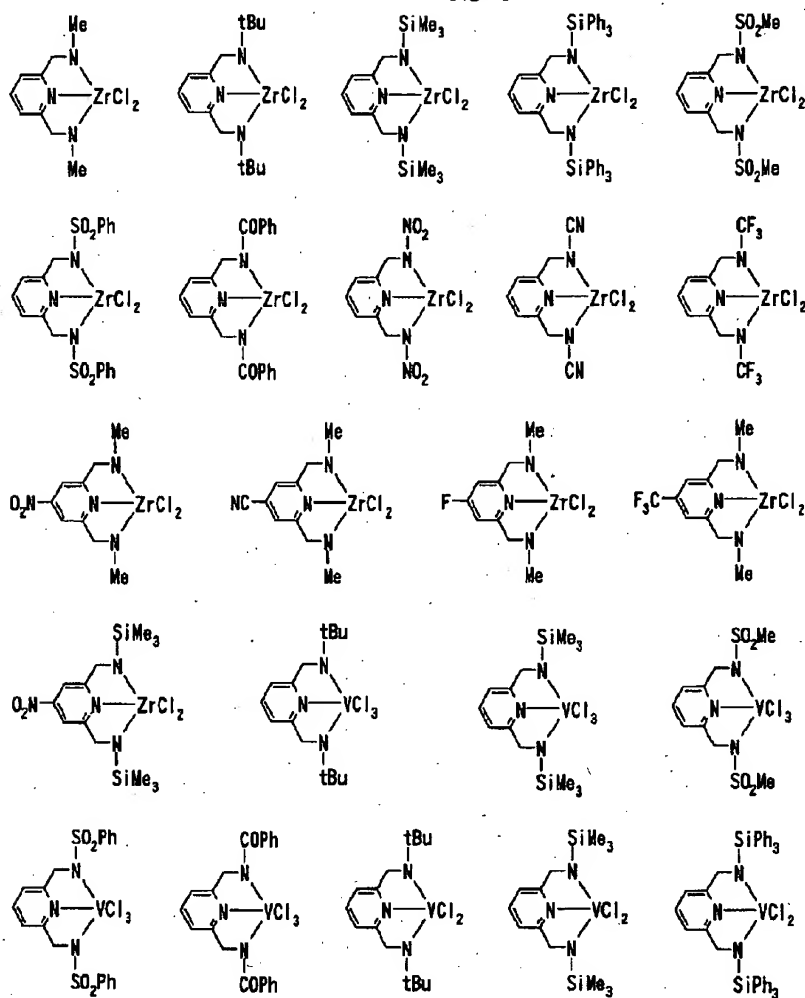
【0033】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピ

ルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0034】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またpが2以上の場合には、2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

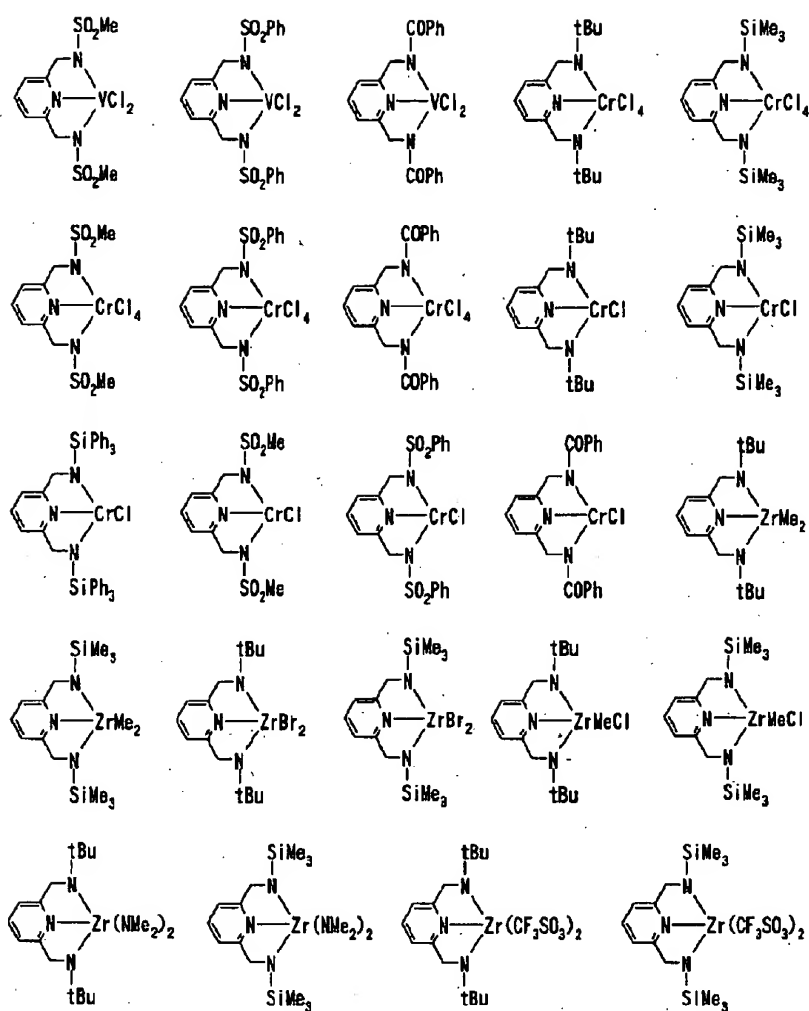
【0035】

【化5】



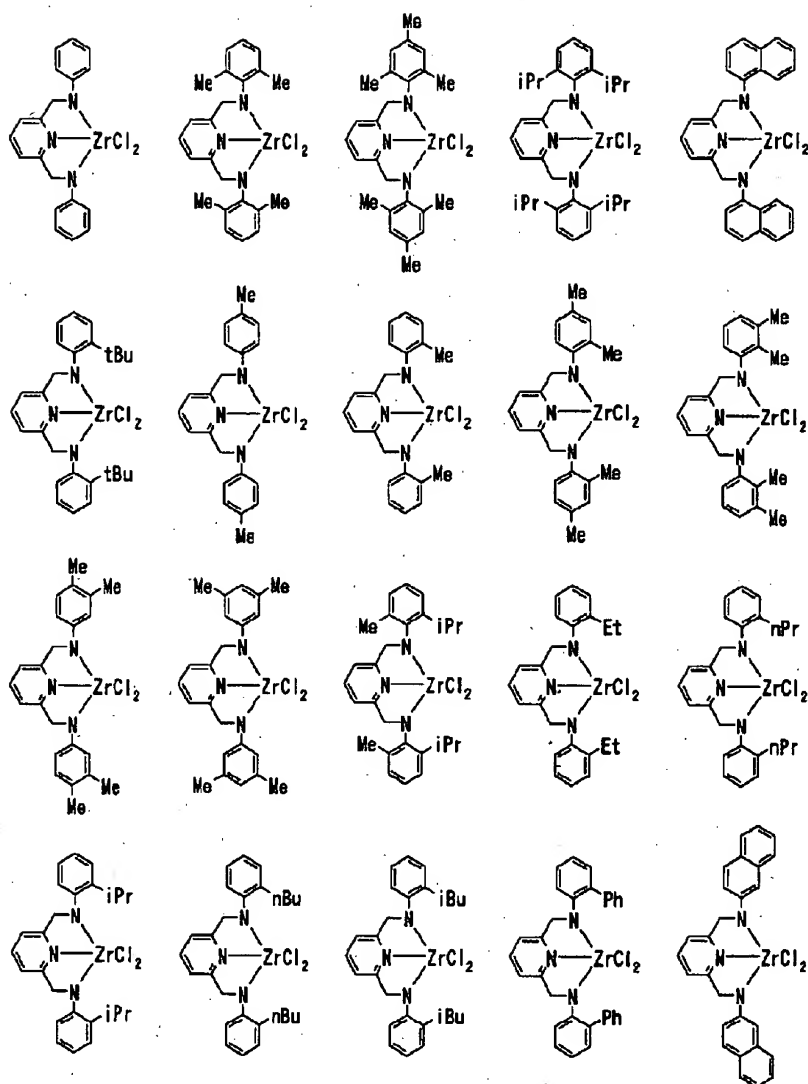
【0036】

【化6】



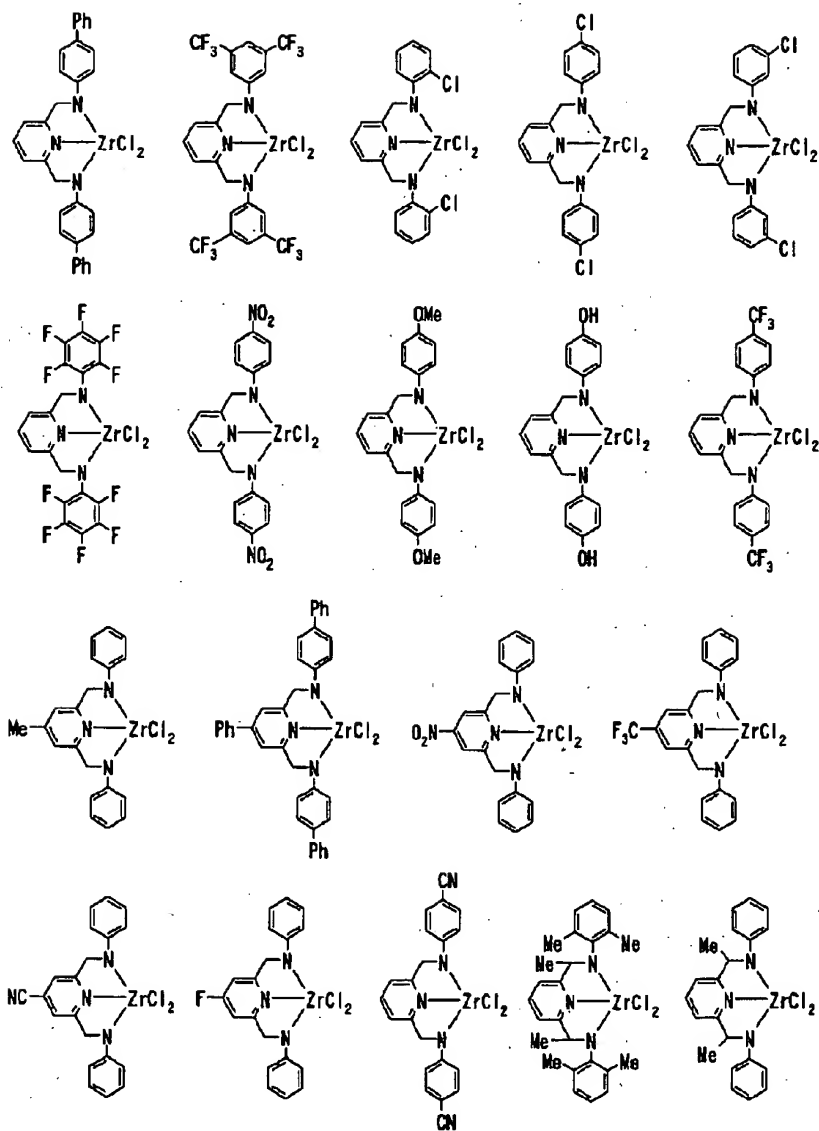
【0037】

【化7】



【0038】

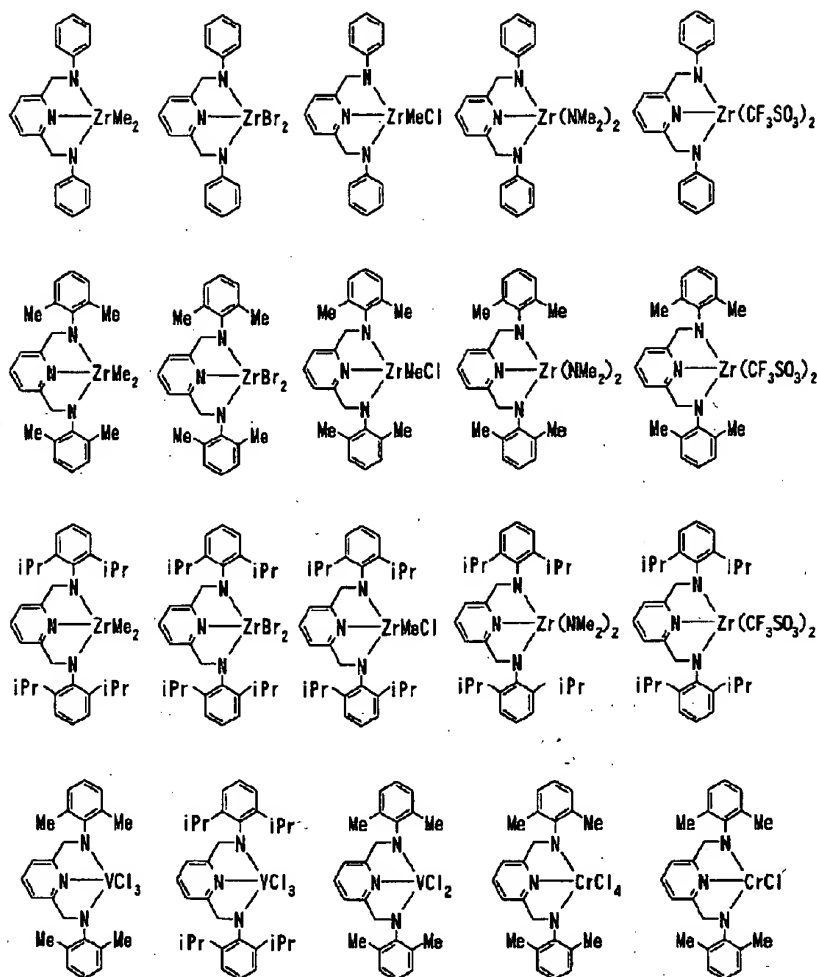
【化8】



【0039】

【化9】





【0040】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、Phはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、ジルコニウムをチタン、ハフニウムに置き換えた遷移金属化合物、バナジウムをニオブ、タンタルに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0041】(B-1)有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

#### 【0042】

(B-1a) 一般式  $R^a_m A1(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q <$

3の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

#### 【0043】(B-1b) 一般式 $M^2 A1 R^a_4$

(式中、 $M^2$ はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$ は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

#### 【0044】(B-1c) 一般式 $R^a R^b M^3$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $M^3$ はMg、ZnまたはCdを示す。)で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0045】前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式  $R^a_m A1(OR^b)_{3-m}$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは1.5 $\leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_m Al X_{3-m}$ 。

(式中、 $R^a$ は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_m Al H_{3-m}$ 。

(式中、 $R^a$ は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $m$ は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_m Al (OR^b)_n X_q$ 。

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0046】(B-1a)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム。トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム。トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム。トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム。ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド。 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{11})_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム。イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド。ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド。エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド; $R^{a,2.5}_m Al (OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム。ジエチルアルミニウムフェノキシド、

ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド。ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド。エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド。エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム。ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド。エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム。エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0047】また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2 Al N (C_2H_5) Al (C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0048】前記(B-1b)に属する化合物としては、 $Li Al (C_2H_5)_4$ 、 $Li Al (C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0049】さらにその他にも、(B-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0050】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0051】これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(B-1)有機金属化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0052】(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0053】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0054】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0055】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0056】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0057】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化

物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

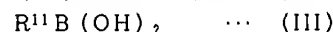
【0058】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

【0059】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(II)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。



式中、 $R^{11}$ は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。 $R^{12}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。

【0060】前記一般式(II)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 $R^{11}$ は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下にならざるに溶媒中で、-80℃~室温の温度で1分~24時間反応させることにより製造できる。

【0061】前記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0062】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、上述した(B-1)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0063】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0064】上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用い

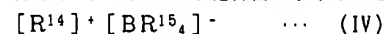
られる。

【0065】(B-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる前記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【0066】具体的には、ルイス酸としては、 $BR^{13}_3$  ( $R^{13}$ は、互いに同一でも異なってもよく、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえば、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0067】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。



式中、 $[R^{14}]^+$ としては、 $H^+$ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0068】 $R^{15}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0069】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン; N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン; ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジ

アルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0070】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアルールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0071】 $[R^{14}]^+$ としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0072】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルールホスフォニウム塩などを挙げることできる。

【0073】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

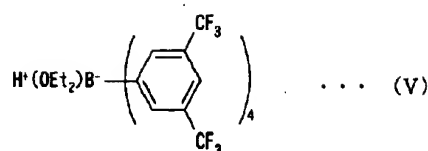
【0074】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0075】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0076】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(V)または(VI)で表されるホウ素化合物などを挙げることできる。

【0077】

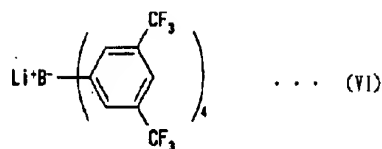
【化10】



(式中、Etはエチル基を示す。)

【化11】

【0078】



【0079】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)；ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0080】カルボラン化合物として具体的には下記が例示される。たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン。トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボ

レート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩。トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(II)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-

7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス (トリ (n-ブチル) アンモニウム) ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0081】ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素もしくは錫からなる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモチブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、これらの酸の塩、たとえば周期表第1族または第2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどとの塩、およびトリフェニルエチル塩などの有機塩、およびイソポリ化合物を使用できるが、この限りではない。ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物としては、上記の化合物の中の1種に限らず、2種以上用いることができる。

【0082】上記のような(B-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。本発明に係るエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の製造方法では、上記周期表第3~6族の遷移金属化合物(A)、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて後述するような微粒子状担体(C)を用いることもできる。

#### 【0083】(C) 微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる(C)微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【0084】多孔質酸化物として、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ など、またはこれらを含む混合物、たとえば $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$ などを例示することができる。これらの中で $\text{SiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするもの

が好ましい。

【0085】なお、上記多孔質酸化物には少量の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0086】このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim 200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim 2.5\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して用いられる。

【0087】無機ハロゲン化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$ などが用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒で処理したもの、たとえば、無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0088】本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であって含有するイオンが交換可能なものである。なお大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$ 型、 $\text{CdI}_2$ 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0089】このような粘土、粘土鉱物として具体的には、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、バリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0090】このような粘土、粘土鉱物、イオン交換性

層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20オングストローム以上の細孔容積が0.1cc/g以上のものが好ましく、0.3~5cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積の測定は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により細孔半径として20~3510<sup>4</sup>オングストロームの範囲で測定される。半径20オングストローム以上の細孔容積が0.1cc/gより小さい化合物を用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

【0091】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物は、化学処理を施すことができる。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。具体的には酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0092】本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物を得ることもできる。ここで嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれる。また、層状物質の層間に別の物質（ゲスト化合物）を導入することをインターカレーションという。

【0093】インターカレーションするゲスト化合物としては、TiCl<sub>4</sub>、ZrCl<sub>4</sub>などの陽イオン性無機化合物；Ti(OR)<sub>4</sub>、Zr(OR)<sub>4</sub>、PO(OR)<sub>3</sub>、B(OR)<sub>3</sub>（Rは炭化水素基など）などの金属アルコラート；[Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>]<sup>7+</sup>、[Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>14</sub>]<sup>2+</sup>、[Fe<sub>3</sub>O(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、Si(OR)<sub>4</sub>、Al(OR)<sub>3</sub>、Ge(OR)<sub>4</sub>（Rは炭化水素基など）などの金属アルコラートなどを加水分解して得た重合体、SiO<sub>2</sub>などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーの他の例としては上記水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0094】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよいし、ボールミルによる粉碎、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後用いてもよい。さらに、単独で用

いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、パーミキュライト、ヘクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0095】有機化合物としては、粒径が10~300μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14のオレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびこれらの変成体を例示することができる。

【0096】本発明において重合反応に供給されるエチレン以外の炭素原子数が3以上のα-オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭化水素系モノマー類；アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸等のα、β-不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル等のα、β-不飽和カルボン酸エステル；マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体などが挙げられる。これらのなかでは炭素原子数が3~10の炭化水素系モノマーが好ましい。

【0097】また、本発明では、必要に応じて、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデンノルボルネンなどのジエン、1,5,9-デカトリエンなどのトリエン類を共重合することも可能である。

【0098】本発明に係るエチレン・α-オレフィンランダム共重合体の製造方法では、上記のような触媒の存

在下、炭素原子数3以上の $\alpha$ -オレフィンとエチレンとを共重合させる。図1に、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

【0099】重合の際には、各触媒成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B) (以下単に「成分(B)」という。)とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(3) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(4) 成分(A)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(7) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

【0100】上記の微粒子状担体(C)に成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。本発明では、共重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施でき、好ましくは液相重合法が採用される。

【0101】共重合の際に用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、共重合に用いる $\alpha$ -オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0102】これらの不活性化炭化水素媒体のうちで脂肪

族炭化水素、脂環族炭化水素、芳香族炭化水素が好ましい。また、重合に用いる $\alpha$ -オレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。

【0103】共重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-1)/M〕が、通常0.01~5000、好ましくは0.05~2000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-2)/M〕が、通常10~5000、好ましくは20~2000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-3)/M〕が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

【0104】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50~200℃、好ましくは0~170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧~50kg/cm<sup>2</sup>の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

【0105】本発明で得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体は、エチレン(i)から誘導される構成単位(Ui)と、炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィン(ii)から誘導される構成単位(Uii)とのモル比〔(Ui):(Uii)〕は、99.9:0.1~0.1:99.9、好ましくは99.5:0.5~0.5:99.5であることが望ましい。また、本発明で得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度〔 $\eta$ 〕は、0.01dl/g以上であることが望ましい。

【0106】

【発明の効果】本発明に係るエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の製造方法によれば、高い重合活性でエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を得ることができる。また、得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体は、分子量分布が狭い。

【0107】

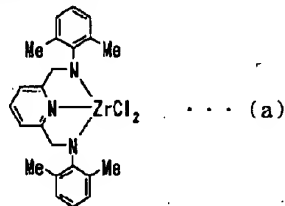
【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0108】

【実施例1】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、これにエチレンとプロピレンの混合ガス(それぞれ60



リットル/時間、40リットル/時間)を流通させ、25℃で10分間放置した。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で2ミリモル、引き続き、下記式(a)で示される遷移金属化合物(A-1)を4μモル加え重合を開始した。エチレンとプロピレンの混合ガスを連続的に供給し、常圧下、25℃で30分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重

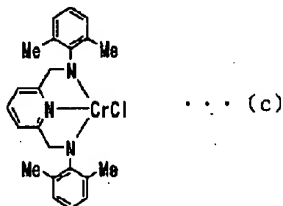


#### 【0110】

【実施例2】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250ml、次いで、1-オクテンを10ml装入し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させ、25℃で10分間放置した。これに、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で2ミリモル、引き続き、前記式(a)で示される遷移金属化合物(A-1)を4μモル加え重合を開始した。エチレンガスを100リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で30分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、エチレン含量が94モル%のポリマー1.50gが得られた。

#### 【0111】

【実施例3】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、これにエチレンとプロピレンの混合ガス(それぞれ60リットル/時間、40リットル/時間)を流通させ、25℃で10分間放置した。これに、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル、前記式(a)で示される遷移金属化合物(A-1)を4μモル、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート6μモル、この順序で加え重合を開始した。エチレンとプロピレンの混合ガスを連続的に供給し、常圧下、25℃で30分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重



【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の触媒工程

合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、エチレン含量91モル%のポリマー1.96gが得られた。

#### 【0109】

#### 【化12】

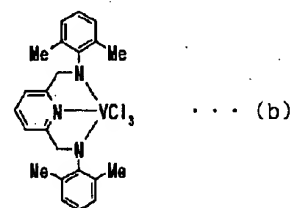
合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、エチレン含量93モル%のポリマー1.12gが得られた。

#### 【0112】

【実施例4】実施例1の重合において、遷移金属化合物(A-1)に代えて、下記式(b)で示される遷移金属化合物(A-2)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンを重合した。その結果、エチレン含量94モル%のポリマー0.76gが得られた。

#### 【0113】

#### 【化13】



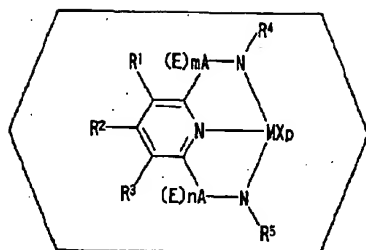
#### 【0114】

【実施例5】実施例1の重合において、遷移金属化合物(A-1)に代えて、下記式(c)で示される遷移金属化合物(A-3)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンを重合した。その結果、エチレン含量95モル%のポリマー0.42gが得られた。

#### 【化14】

を示す説明図である。

【図1】



M : 周期表第3～6族の遷移金属原子

m および n : 0ないし2の整数

R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup> : 水素、ハロゲン、炭化水素基等

E : 炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる  
少なくとも1種の元素を有する置換基

p : Mの価数を満たす数、

X : 水素、ハロゲン、炭化水素基等

有機金属化合物

有機アルミニウムオキシ化合物

遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

エチレン

炭素数3以上のα-オレフィン

( 微粒子担体 )

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A  
AC08A AC09A AC10A AC26A  
AC27A AC28A BA01A BA01B  
BA02A BA02B BA03A BA03B  
BB00A BB00B BB01A BB01B  
BB02A BB02B BC01A BC01B  
BC05A BC05B BC06A BC06B  
BC12A BC12B BC13A BC13B  
BC15A BC15B BC16A BC16B  
BC17A BC17B BC19A BC19B  
BC24A BC24B BC25A BC25B  
BC27A BC27B BC29A BC29B  
CA14A CA14B CA14C CA15A  
CA15B CA15C CA16A CA16B  
CA16C CA24A CA24B CA24C  
CA25A CA25B CA25C CA27A  
CA27B CA27C CA28A CA28B  
CA28C CA29A CA29B CA29C  
CA30A CA30B CA30C CA54A  
CA54B CA56A CA56B CB09A  
CB09B CB09C EA01 EB02  
EB04 EB05 EB08 EB09 EB10  
EB16 EB18 EB24 EB25 EC02  
EC03 EC04 EC05 FA02 FA03  
FA04 FA07 GA04  
4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA07Q  
AA09Q AA15Q AA16Q AA17Q  
AA18Q AA19Q AA21Q AG02Q  
AG04Q AG05Q AG36Q AJ02Q  
AJ08Q AJ09Q AK08Q AK20Q  
AK21Q AK31Q AK32Q AL03Q  
AL04Q AL10Q AL46Q BB07Q  
BC54Q CA04 DA01 DA04  
FA09

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**